



PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 7/12, B01J 13/18, C08F 220/44, C08K 9/00, C08J 9/32	A1	(11) 国際公開番号 WO99/43758 (43) 国際公開日 1999年9月2日(02.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00809		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (DE, FR, IT, SE)
(22) 国際出願日 1999年2月23日(23.02.99)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/58932 1998年2月24日(24.02.98)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松本油脂製薬株式会社 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.)[JP/JP] 〒581-0075 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 Osaka, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 島澤俊行(SHIMAZAWA, Toshiyuki)[JP/JP] 高原一郎(TAKAHARA, Ichiro)[JP/JP] 〒581-0075 大阪府八尾市渋川町二丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 宮越典明, 外(MIYAKOSHI, Noriaki et al.) 〒107-6029 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル29階 信栄特許事務所 Tokyo, (JP)		

(54)Title: **HEAT-EXPANDABLE MICROCAPSULES, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD OF UTILIZING THE SAME**

(54)発明の名称 热膨張性マイクロカプセルとその製造方法及びその利用方法

(57) Abstract

Heat-expandable microcapsules which each comprises: a shell of a polymer obtained by the polymerization of acrylonitrile (I) as the main monomer, a monomer (II) having a carboxyl group, and a monomer (III) having a group reactive with the carboxyl group of the monomer (II); and encapsulated therein a liquid having a boiling point not higher than the softening point of the polymer. The microcapsules expand at temperatures not lower than 240 °C and have heat resistance.

(57)要約

主成分となるモノマーがアクリロニトリル（I）であり、カルボキシル基を含有するモノマー（II）、このノマー（II）のカルボキシル基と反応する基を持つモノマー（III）を重合して得られたポリマーを外殻とし、該ポリマーの軟化温度以下の沸点を有する液体を内包する熱膨張性マイクロカプセルである。これによって、240℃以上の高温域において発泡し耐熱性を有する熱膨張性マイクロカプセルを提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E アラブ首長国連邦	D M ドミニカ	K Z カザフスタン	S D スーダン
A L アルバニア	E E エストニア	L C セントルシア	S E スウェーデン
A M アルメニア	E S スペイン	L I リヒテンシュタイン	S G シンガポール
A T オーストリア	F I フィンランド	L K スリ・ランカ	S I スロヴェニア
A U オーストラリア	F R フランス	L R リベリア	S K スロヴァキア
A Z アゼルバイジャン	G A ガボン	L S レソト	S L ジエラ・レオネ
B A ボスニア・ヘルツェゴビナ	G B 英国	L T リトアニア	S N ゼネガル
B B バルバドス	G D グレナダ	L U ルクセンブルグ	S Z スワジランド
B E ベルギー	G E グルジア	L V ラトヴィア	T D チャード
B F ブルガリア	G H ガーナ	M C モナコ	T G トーゴー
B G ブルガリア	G M ガンビア	M D モルドバ	T J タジキスタン
B J ベナン	G N ギニア	M G マダガスカル	T Z タンザニア
B R ブラジル	G W ギニア・ビサオ	M K マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T M トルクメニスタン
B Y ベラルーシ	G R ギリシャ	共和国	T R トルコ
C A カナダ	H R クロアチア	M L マリ	T T トリニダッド・トバゴ
C F 中央アフリカ	H U ハンガリー	M N モンゴル	U A ウクライナ
C G コンゴー	I D インドネシア	M R モーリタニア	U G ウガンダ
C H スイス	I E アイルランド	M W マラウイ	U S 米国
C I コートジボアール	I L イスラエル	M X メキシコ	U Z ウズベキスタン
C M カメルーン	I N インド	N E ニジエール	V N グイエトナム
C N 中国	I S アイスランド	N L オランダ	Y U ユーゴースラビア
C R コスタ・リカ	I T イタリア	N O ノールウェー	Z A 南アフリカ共和国
C U キューバ	J P 日本	N Z ニュー・ジーランド	Z W ジンバブエ
C Y キプロス	K E ケニア	P L ポーランド	
C Z チェコ	K G キルギスタン	P T ポルトガル	
D E ドイツ	K P 北朝鮮	R O ルーマニア	
D K デンマーク	K R 韓国	R U ロシア	

明細書

熱膨張性マイクロカプセルとその製造方法及びその利用方法

技術分野

本発明は耐熱性に優れた熱膨張性マイクロカプセルとその製造方法及びその利用方法に関する。

背景技術

熱可塑性ポリマーを壁材として内包物に低沸点溶剤を封じ込めた熱膨張性マイクロカプセルは従来より検討がなされてきた。たとえば、特公昭42-286534号公報に開示された技術は、熱膨張性マイクロカプセルの全般的な製造方法に関するものである。特開昭62-286534号公報と、特開平5-285376号公報（米国特許明細書5536756号）に開示された技術は、耐熱性熱膨張性マイクロカプセルの製造法であり、アクリロニトリル系モノマーを80%以上或いはガラス転移温度の高い単独重合体を形成し得るモノマーを壁材ポリマーに使用して発泡開始温度を上げ、更に少量のラジカル重合性多官能性モノマーを使用してマイクロカプセルが発泡時にシェルを熱重合し硬化させて耐熱性をあげる方法である。これらの方法では加熱時に架橋が瞬時に起こりかつ架橋密度もかなり高くなないと期待すべき効果は得られない。

近年、エンジニアリングプラスチックの発展、カミュンスキーカーボンの出現により合成高分子の性質も大きく変わった。加えて社会の環境問題に関する意識の変化により高分子のリサイクル、再利用化が必然性をもってきた。架橋性の高分子であるポリウレタンなどに代わり、ポリエチレン、ポリプロピレン、PETなどの結晶性高分子が多用されるようにな

なってきている。

そこで、従来よりも高温での有効な発泡剤が望まれてきつつある。また、高温時での長期使用に耐える耐熱性が要求されてきている。有機発泡剤は有効な手段であるが、気泡が連続気泡になりやすくポリマーの強度など基本物性を低下させる。我々は高温での成形に耐え、必要時に発泡し単一の独立気泡を生成するマイクロカプセルを作成した。

また、あらかじめマイクロカプセルを発泡した後、比重調節をおこなうために無機成分とのコンポジットを作成すれば、低比重高耐熱性のフィラーとして多分野で活用できる。

従来、アクリルエステルを主成分としたポリマーシェルからなる発泡マイクロカプセルはポリマーの T_g と分子量、使用する内包液体の沸点により発泡温度が決まる。発泡開始温度を上げようすると内包液体の分子量が大きくなり、気化したときの内圧が低くなる為、内包溶剂量を多く使用しなければならないが、そうすると外壁に使用されるポリマー量が少なくなり、外壁の厚みが薄くなる。初期は圧力が高いために、薄い膜厚では内包液体（気化してガス状態にある内包液体）をマイクロカプセル内に閉じこめておく能力が低下し、ガス抜けが急激に起こるために発泡倍率は低下する。また最大発泡倍率も低くなる傾向がある。

シェルの軟化が急激に起こると、ガスはマイクロカプセル内部に閉じこめていられないのですぐシェルを通して気散してしまう。高温での使用に耐え得るためにはポリマーシェルの軟化温度（または T_g ）はできるだけ高温の方が望ましい。

しかし、アクリルエステルでは T_g の高いポリマーは構造的には非常に嵩高いものが多い。 T_g は分子の回転セグメントや立体障害など熱的運動のしにくいものは大きい。従ってバルキーであるために軟化はしにくいが、分子の間はかなり隙間の空いている構造といえる。

もちろん軟化して、内包液体分子が溶解して透過するよりは良いが、耐熱性（内包液体のガスの保持性）の観点からはかなり不利な状態である。

発明の開示

この結果を考察し、我々は次の2点を満たすモノマーを選考した。

- (1) ホモポリマーがT_gの高いポリマーとなる。
- (2) 分子は比較的小さく、結晶構造をとりやすい。

この条件を満たすモノマーは非常に少なく、しかも結晶構造をとりやすいモノマーは水溶性が非常に高い。したがって、これらの条件を満たすモノマーを主成分として使用するには通常の反応ではマイクロカプセルは得られにくいため作成時に工夫が必要である。

我々は、ポリカルボン酸系のポリマーが高T_gであり、耐熱性を有していること、水素結合性が強くガス透化性に対して大きな抵抗力をもつことに着目し、この系統のモノマーを使用するための条件を検討した。ポリカルボン酸は酸型では水溶性がなく安定である。生成物を酸～中性に保っておけばマイクロカプセル被膜として十分に機能を果たすことがわかった。また、水素結合性が高いために分子の会合性があり、内包溶剤を透過させることも少なく、ガスの保持性も良好である。

アクリル酸系のモノマーは水溶性が高く、通常のマイクロカプセルの作成方法では良好なカプセルは得られない。通常の分散系では、水中にモノマーを分散させておき油相からのin situ重合によってポリマー壁を生成するものであるが、このカプセルの作成方法はアクリル酸型モノマーを油相にとどめておく力はないからである。

そこで、アクリル酸を油相中に溶解させるには水相中に溶解性の高い物質、すなわち、無機塩類を添加しておき塩析効果によってアクリル酸

を油相中に強制分配させる。親水性が高いためにアクリル酸は界面により近いところに存在しシェル外層はアクリル酸リッチの組成となっているはずである。するとカルボン酸同士の会合性がでて結晶度は十分に上がり、熱膨張性マイクロカプセル（発泡性マイクロカプセル）としての十分な機能を発現するようになる。

以上の2点によりT_gが高く分子間距離が短いポリマーになり、内包液体を高温発泡領域で安定に閉じこめているために安定な発泡性を保持している、所謂高温発泡性を有する熱膨張性マイクロカプセルを発明するに至った。

しかし、これらの性質から設計されたアクリロニトリル、アクリル酸型モノマーを主成分としたマイクロカプセルは高温での発泡性はよくなつたものの、広い温度範囲で安定な発泡状態を維持するには若干不満足な性能であった。その理由は、樹脂が熱可塑性であり分子間架橋によってゴム弾性を持たせてはいるものの、熱に対しては弱く高温時は樹脂の軟化が急激に起こり構造体として形状を保持できなくなるために内包されたガスの外壁よりの透過が促進されるからである。

そこで我々は次のような設計を行いマイクロカプセルの耐熱性を改善した。マイクロカプセルの耐熱性を向上させるには外壁ポリマーをマイクロカプセル発泡後に架橋し硬化させてしまえばよい。3次元架橋密度が高ければ外壁が非常に薄い状態でも収縮に対して強い抵抗を示し、耐熱性は飛躍的に向上するはずである。

カルボン酸と架橋を起こす官能基を有するモノマーとしてメチロール基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマー、などがありいずれのモノマーを用いても高温時に硬化反応を起こし架橋には有効であることが判明した。

これらの方法により、超高温域で安定に発泡し、使用範囲の広い耐熱

性発泡マイクロカプセルを得ることができた。

すなわち、本発明は、下記に記載（1）～（9）の、

（1）. 主成分となるモノマーがアクリロニトリル（I）であり、カルボキシル基を含有するモノマー（II）、該モノマー（II）のカルボキシル基と反応する基を持つモノマー（III）を必須成分として重合して得られたポリマーを外殻とし、該ポリマーの軟化温度以下の沸点を有する液体を内包する熱膨張性マイクロカプセル。

（2）. 主成分となるモノマーがアクリロニトリル（I）であり、カルボキシル基を含有するモノマー（II）、該モノマー（II）のカルボキシル基と反応する基を持つモノマー（III）、2以上の重合性二重結合を有するモノマー（IV）、を必須成分として重合して得られたポリマーを外殻とし、該ポリマーの軟化温度以下の沸点を有する液体を内包する熱膨張性マイクロカプセル。

（3）. 主成分となるモノマーがアクリロニトリル（I）であり、カルボキシル基を含有するモノマー（II）、該モノマー（II）のカルボキシル基と反応する基を持つモノマー（III）、軟化温度を調整する成分である高いT_gを有するモノマー（V）を必須成分として重合して得られたポリマーを外殻とし、該ポリマーの軟化温度以下の沸点を有する液体を内包する熱膨張性マイクロカプセル。

（4）. 主成分となるモノマーがアクリロニトリル（I）であり、カルボキシル基を含有するモノマー（II）、該モノマー（II）のカルボキシル基と反応する基を持つモノマー（III）、2以上の重合性二重結合を有するモノマー（IV）、軟化温度を調整する成分である高いT_gを有するモノマー（V）を必須成分として重合して得られたポリマーを外殻とし、該ポリマーの軟化温度以下の沸点を有する液体を内包する熱膨張性マイクロカプセル。

(5). 前記(I), (II), (III), (IV), (V)を含む油相と、該油相を分散させる水相とを混合・攪拌した後に、該油相を重合させることを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルの製造方法。

(6). 上記(1)～(4)の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルを無機粉体と混合し、加熱と攪拌によって該マイクロカプセルを発泡させ且つ該マイクロカプセルの表面に無機粉体を付着させることを特徴とする無機粉体複合中空体の製造方法。

(7). 上記(1)～(4)の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルを発泡させた該マイクロカプセルの表面に無機粉体を付着させてなる無機粉体複合中空体。

(8). 上記(7)に記載の無機粉体複合中空体を含有した樹脂組成物。

(9). 上記(7)に記載の無機粉体複合中空体を含有した塗料。
である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

本発明の外殻ポリマーに用いられる不飽和二重結合を有するラジカル反応性のモノマーとしては次のものが使用される。

(第I成分について)

主成分であるモノマーは耐熱性、結晶性、高いガスバリアー性を有するもので反応速度が比較的速くどんなモノマーとも共重合性のよいモノマーがよい。その条件はアクリロニトリルによってのみ満たされる。使用量は20～80モル%、好ましくは30～70モル%である。

(第II成分について)

アクリロニトリルではかなりの耐熱性を有するが、T_gが低く高温時

に十分なゴム性を保てない。この点をカバーするのが高結晶性を有し、 T_g が高く軟化温度を高温側にシフトさせる第Ⅱ成分である。該当するモノマーはカルボン酸型のものであり、このモノマーより得られるポリマーは強力な水素結合性により緻密な膜構造をも有し更に高い耐熱性をもっている。

アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸、イタコン酸、及びこれらの金属塩などカルボン酸を分子内に有するモノマーが使用される。金属塩類としては、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸亜鉛などがあるが、ここに記載されたものに限定されない。使用量は全外殻ポリマー中の5～40モル%、特に好ましくは10～30モル%である。

(第Ⅲ成分について)

高 T_g 、高結晶性のポリマーによって高温発泡が満足され、通常の使用法ではこれらののみで十分満足できる性能である。しかし超高温の使用条件では発泡した樹脂が3次元構造をとることで樹脂の軟化を抑え、耐熱性を向上させたマイクロカプセルが必要である。このマイクロカプセルは樹脂中にかなりの量のカルボン酸を持っているために反応性が高く、特にエポキシ、メチロール基に対しては反応性が高い。そこで、高温状態の継続と分子内酸触媒により、架橋が進行するためにより高い耐熱性を発現する。

これらを満足するモノマーとして次のものがあるが、分子内にカルボン酸と反応性の基を有しているものであれば特に限定されない。

N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリ

レート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、マグネシウムモノアクリレート、ジンクモノアクリレートなど。使用量は、1~30モル%、好ましくは2~20モル%である。

(第V成分について)

高いTgを有する主ポリマーを補助するポリマー成分として次のモノマーがある。これらはアクリロニトリル、カルボン酸系モノマーのつなぎモノマーとして使用され、役割としては重合速度の調節、主モノマーのゴム物性の伸度、膜強度の改善、軟化温度の調節であり、ホモポリマーのTgが比較的高いモノマーが使用される。それらを下記に示す。

メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、メチルメタアクリレート、t-ブチルメタアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、ベンジルメタアクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレンなどホモポリマーのTgが80°C以上であるモノマーであるが、ここに記載されたものに限定されない。使用量は0~50モル%、好ましくは10~40モル%である。

(第IV成分について)

2以上の重合性二重結合を有する架橋性モノマーとしては次のものの中から選ばれる。このモノマー成分は上記モノマー成分の共重合よりも線状ポリマーを橋かけしゴム領域を広くして、熱に対する安定性を与えるが、次のものに限定されない。

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサ

ンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、PEG#200ジ（メタ）アクリレート、PEG#400ジ（メタ）アクリレート、PEG#600ジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート3-アクロイルオキシグリセリンモノアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、トリアリルホルマールトリ（メタ）アクリレートなど。使用量は、0~5モル%、好ましくは0~3モル%である。

実際のマイクロカプセル作成に当たっては、従来からの発泡性マイクロカプセルの作成方法が一般に用いられる。すなわち、水系として分散剤はコロイダルシリカ系のゲルを用いる。補助分散剤として水溶性高分子化合物を用いる。

水溶性高分子としてジェタノールアミンアジピン酸縮合物、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン系ポリマーなど両性かカチオン系の水溶性高分子を用いる。

また本発明には多量の水溶性モノマーを使用するために無機金属塩を使用する。水溶性金属塩として塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸ソーダなど中性または酸性領域で水に溶解する化合物を用いる。

使用量は水性混合物への飽和量～（飽和量-5%）の濃度で行う。上記混合物をpH3~5に調製し水系とする。

油相は均一に混合して用いる。上記したラジカル反応性の不飽和2重

結合を持つモノマー混合物、可使温度での沸点を有する溶剤混合物、ラジカル開始剤混合物が油相として用いられる。溶剤は可使温度以下の沸点を有する有機溶剤が用いられるが、外壁ポリマーに溶解せず発泡効率の高いものなら何でも使用できるが、高温時に使用するために溶剤としては沸点50℃～200℃範囲の炭化水素型の溶剤が使用に適している。*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-デカン、イソデカン、その他石油分留成分が適時使用されるが、比較的低沸点の溶剤を使用すると発泡開始温度は低下する傾向にある。

ラジカル開始剤としては、2種類以上を混合して用いる。10時間半減期の温度差が20℃以上である2種類以上の触媒を併用することが、残存するアクリロニトリルモノマーを無くするのに好ましい。使用できる触媒としては、過酸化物型、アゾビス型いずれでも良いが10時間半減期が0～130℃、好ましくは20～100℃範囲のものが良い。具体的にはジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジオクチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、ラウロイルパーオキサイド、ジオクタノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)、1,1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが使用され、アゾビスイソブチロニトリルと1,1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)の併用又はアゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)と1,1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)の併用がより好ましい。

本発明の高温発泡性を有する熱膨張性マイクロカプセルは、発泡剤として樹脂の中に練り込んで使用する用途の他に、従来から使用してきた

低比重の無機粉体複合中空体として使用できる。無機粉体複合中空体は、本発明の高温発泡性マイクロカプセルを酸化チタン、炭酸カルシウム、タルクなどの粉体と混合し、加熱攪拌して発泡させ且つマイクロカプセルの表面に付着させる方法により製造できる。

その用途としては、(1)ゴムの軽量化、(2)ポリプロピレンなどプラスチックの軽量化、(3)高圧吐出スプレーガンで塗装する厚塗り塗料用途がある。これらは現状のマイクロカプセルを使用したフィラーでは展開できない、または不完全な用途であり、この新規開発マイクロカプセルを使用することではじめて十分な性能が得られるものである。

(実施例)

・実施例 1

塩化ナトリウム55gをイオン交換水160gに溶解し、アジピン酸ジエタノールアミン縮合物1.0g、コロイダルシリカ20%水溶液25gを加えた後、硫酸でpHを3.8から4.2に調整し、均一に混合してこれを水相とする。アクリロニトリル45g、N,N-ジメチルアクリルアミド16g、N-メチロールアクリルアミド5g、メタクリル酸23g、エチレングリコールジメタクリエート0.1g、アゾビスイソブチロニトリル0.3g、1,1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(V-40)0.1g、イソオクタン15gを混合、攪拌、溶解し、これを油相とする。

水相と油相を混合し、ホモミキサーで4000rpmにて1分間攪拌して懸濁液とする。これをセパラブルフラスコに移して窒素置換をしてから、攪拌しつつ70℃で6時間その後90℃で14時間反応する。

反応後冷却し、濾過して固形分70%の湿粉を得る。これを風乾、粉碎後目的のマイクロカプセルを得る。

得られたカプセルの粒径は10~30μm、内包されたイソオクタン

は 11 重量% であった。

加熱による発泡状態の観察では、220～230℃で発泡し、260℃まで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約3～4倍であった。その後ゆるやかに収縮し、290℃付近で元の直径の2倍付近まで戻った。

このマイクロカプセルを50℃にて3ヶ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例2

メタクリル酸の代わりにアクリル酸の80%水溶液12gを用いる他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は10～30μm、内包されたイソオクタンは10重量% であった。

加熱による発泡状態の観察では、210～230℃で発泡し、250℃まで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約3倍であった。その後ゆるやかに収縮し、270℃付近で元の直径の2倍付近まで戻った。

このマイクロカプセルを50℃にて3ヶ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例3

ジメタクリル酸エチレングリコールの代わりにポリエチレングリコール#200ジアクリレート0.2gを用いる他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は10～30μm、内包されたイソオクタンは11重量% であった。

加熱による発泡状態の観察では、220～230℃で発泡し、260℃まで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約2～3倍であった。その後ゆるやかに収縮したが、300℃付近で元の直径の約1.5倍まで戻った。

このマイクロカプセルを50℃にて3ヶ月保存後、取り出して同様の

発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例 4

ジメタクリル酸エチレングリコールの代わりにトリメチロールプロパントリメタクリレート 0.2 g を用いる他は、実施例 1 と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は 10 ~ 30 μm、内包されたイソオクタンは 10 重量% であった。

加熱による発泡状態の観察では、220 ~ 230 °C で発泡し、250 °C まで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約 2 ~ 3 倍であった。その後ゆるやかに収縮し、280 °C 付近で元の直径の 1.5 倍付近まで戻った。

このマイクロカプセルを 50 °C にて 3 カ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例 5

N, N-ジメチルアクリルアミドの代わりにメタクリロニトリル、N-メチロールアクリルアミドの代わりにメタクリル酸グリシジルをまたアゾビスイソブチロニトリルの代わりにジイソプロピルパーオキシジカルボネートを用い、反応温度を 45 °C で行う以外は実施例 1 と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は 10 ~ 30 μm、内包されたイソオクタンは 10 重量% であった。

加熱による発泡状態の観察では、215 ~ 225 °C で発泡し、250 °C まで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約 3 倍であった。その後ゆるやかに収縮し、270 °C 付近で元の直径付近まで戻った。

このマイクロカプセルを 50 °C にて 3 カ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例 6

N, N-ジメチルアクリルアミドの代わりにメタクリル酸イソボルニル、N-メチロールアクリルアミドの代わりにメタクリル酸2-ヒドロキシプロピルを用いる他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は10~30 μm、内包されたイソオクタンは11重量%であった。

加熱による発泡状態の観察では、220~230°Cで発泡し、260°Cまで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約2倍であった。その後ゆるやかに収縮し、270°C付近で元の直径付近まで戻った。

このマイクロカプセルを50°Cにて3ヶ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例7

イソオクタンの代わりにアイソパーE（エクソン化学株式会社製、高沸点の脂肪族炭化水素で110°C~130°Cの沸点をもつ）を用いる他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は10~30 μm、内包されたアイソパーEは10重量%であった。

加熱による発泡状態の観察では、245~255°Cで発泡し、265°Cまで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約2~3倍であった。その後ゆるやかに収縮し、285°C付近で元の直径の2倍付近まで戻った。

このマイクロカプセルを50°Cにて3ヶ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例8

アクリロニトリル50g、N, N-ジメチルアクリルアミド18g、N-メチロールアクリルアミド6g、メタクリル酸12g、ジメタクリル酸エチレングリコール0.1g、アゾビスイソブチロニトリル0.3

g、V-40 0.1 g、イソオクタン15 gを用いて油相を調製する他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は10~30 μm、内包されたイソオクタンは11重量%であった。

加熱による発泡状態の観察では、220~230°Cで発泡し、発泡倍率は直径で約3倍であった。その後ゆるやかに収縮し、270°C付近で元の直径の2倍付近まで戻った。

このマイクロカプセルを50°Cにて3ヶ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例9

アクリロニトリル40 g、N,N-ジメチルアクリルアミド14 g、N-メチロールアクリルアミド5 g、メタクリル酸34 g、ジメタクリル酸エチレングリコール0.1 g、アゾビスイソブチロニトリル0.3 g、V-40 0.1 g、イソオクタン15 gを用いて油相を調製する他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は10~30 μm、内包されたイソオクタンは11重量%であった。

加熱による発泡状態の観察では、220~230°Cで発泡し、260°Cまで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約3~4倍であった。その後ゆるやかに収縮し、290°C付近で元の直径付近まで戻った。

このマイクロカプセルを50°Cにて3ヶ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例10

イソオクタンの代わりにイソペンタンを用いる他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は10~30 μm、内包されたイソペンタン

は 11 重量% であった。

加熱による発泡状態の観察では、150～160℃で発泡し、240℃まで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約3倍であった。その後ゆるやかに収縮し、260℃付近で元の直径の2倍付近まで戻った。

・ 比較例 1

水相に塩化ナトリウムを用いない他は、実施例 1 と同様にして実験を行ったが、カプセルとならず、ゴム状の固まりとなった。

・ 比較例 2

メタクリル酸を用いない他は、実施例 1 と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は 10～30 μm、内包されたイソオクタンは 10 重量% であった。

加熱による発泡状態の観察では、210～220℃で発泡したが、発泡を維持できず発泡直後につぶれた。

・ 比較例 3

N-メチロールアクリルアミドを用いない他は、実施例 1 と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は 10～30 μm、内包されたイソオクタンは 10 重量% であった。

加熱による発泡状態の観察では、210～220℃で発泡したが、発泡を維持できず発泡直後につぶれた。

・ 比較例 4

アクリロニトリルを用いずメタクリル酸を 68 g を用いる他は、実施例 1 と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は 100 μm 以上で、凝集物が存在し、内包されたイソオクタンは 5～7 重量% であった。

加熱による発泡状態の観察では、220～230℃で発泡し、240℃まで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約1～2倍であった。

・実施例1 1

アクリロニトリル40g、N,N-ジメチルアクリルアミド14g、N-メチロールアクリルアミド5g、メタクリル酸34g、アクリル酸マグネシウム15g、ジメタクリル酸エチレングリコール0.1g、アゾビスイソブチロニトリル0.3g、イソオクタン15gを用いて油相を調製する他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は10～30μm、内包されたイソオクタンは11重量%であった。

加熱による発泡状態の観察では、250～260℃で発泡し、300℃まで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約3～4倍であった。その後温度を室温まで下げたが、全く収縮は見られなかった。

このマイクロカプセルを50℃にて3ヶ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例1 2

エチレングリコールジメタクリエートを用いない他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを製造した。

得られたカプセルの粒径は10～30μm、内包されたイソオクタンは11重量%であった。

加熱による発泡状態の観察では、220～230℃で発泡し、260℃まで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約3倍であった。その後ゆるやかに収縮し、280℃付近で元の直径付近まで戻った。

このマイクロカプセルを50℃にて3ヶ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例1 3

N, N-ジメチルアクリルアミドを用いない他は、実施例1と同様にしてマイクロカプセルを製造した。

得られたカプセルの粒径は10~30 μm、内包されたイソオクタンは11重量%であった。

加熱による発泡状態の観察では、200~210°Cで発泡し、240°Cまで発泡を維持した。発泡倍率は直径で約3倍であった。その後ゆるやかに収縮し、260°C付近で元の直径付近まで戻った。

このマイクロカプセルを50°Cにて3ヶ月保存後、取り出して同様の発泡テストを行い、まったく同じ挙動を確認した。

・実施例14 (低比重無機粉体複合中空体の作成方法)

2000mlの4つ口セパラブルフラスコに実施例1で作成したマイクロカプセル15g、酸化チタン微粉末85gを入れ、250°Cで10分間ステンレス攪拌翼で攪拌する。マイクロカプセルは発泡し1200mlに膨張した。発泡と同時に表面が軟化してそこに酸化チタンが均一に付着した無機粉体複合中空体が得られた。平均粒子径が60μm、真比重0.17であった。SEM観察を行うと、発泡体粒子表面に均一に無機粉体の付着した低比重無機粉体複合中空体が得られた。

・実施例15 (ゴムの軽量化)

天然ゴムブチルゴム混合物(素練りゴム/充填剤・添加剤)100gに実施例14で作成した無機粉体複合中空体を2g(2wt%)加え、130°Cで30分間熱ロール上で加熱と加圧を繰り返した。ギャップサイズ5mm、2m/minの回転速度で熱ロールを回転させた。

ゴムをロールよりはがし断面、表面をSEMで観察したが、マイクロカプセルは殆ど変形していなかった。また潰れもなく、この複合体は耐熱性、耐圧性を兼ね備えた良好なフィラーであることが確認された。また複合体を添加していない素練りゴムの比重は1.23であったが、フ

ィラー添加後のゴムの比重は0.8であり、明らかに比重差がでている。この複合体フィラーはゴムの軽量化に十分効果があることが確認された。

・実施例16 (ポリプロピレンの軽量化)

ポリプロピレンチップ(5mm, mp = 165°C, 比重0.9)100gを加熱溶融し緩やかに攪拌した。この中に実施例14で作成した無機粉体複合中空体2gを添加し均一に混合したところ、ポリプロピレン混合物が190mlの体積となった。冷却し比重を測定すると0.55であった。作成したシートの断面をSEMで測定すると、平均粒子径60μmの中空体が樹脂内部に均一に分散していることが確認された。ポリプロピレンの融解熱にも混合シェアにも潰れが生じていないことが確認された。

・実施例17 (厚塗り塗料への応用)

厚塗り塗料として塩ビペースト40g、可塑剤ジイソノニルフタレート60g、実施例14で作成した複合中空体を5g添加し均一に混合し塗料を作成した。複合中空体を含まない塗料は比重1.4であったが複合中空体を使用して作成したこの軽量塩ビペースト塗料の比重は0.9であった。

この塗料をエアレスポンプ70で150kg/cm²で加圧後チップNo.150で吐出し塗膜を作成した。吐出した塗膜を集めて比重を測定したところ0.92であり殆ど吐出圧の衝撃により中空体が破壊されていないことがわかった。これに対し、市販の複合中空体(松本油脂製薬株式会社製、マツモトマイクロスフェア-MFL 100CA)では、同一の塗料組成で塗料を作成しスプレー吐出後に比重が1.02まで上がり20%程度の破壊がSEMにより観察された。

実施例14で作成した軽量無機複合中空体は厚塗り塗料用の塗装方式にも耐え軽量化に寄与するために多方面への展開が可能となった。

産業上の利用可能性

本発明により得られる熱膨張性マイクロカプセルは、内包溶剤を種々変化させることで従来より使用されてきた高温熱膨張性カプセルの発泡開始温度、すなわち130°C付近より発泡開始させることもでき、なおかつ200°Cで発泡体の熱による変形、つぶれを抑えることができるため非常に広範囲でマイクロカプセルが安定に使用できる。また、より高沸点の溶剤を内包剤として使用することで、従来では不可能であった240°C以上での高温発泡が可能となり、有機発泡剤の代替品としての使用も可能となってきた。

発泡開始温度が高いため結晶性ポリプロピレン、ポリエチレン、PETなどの発泡剤として使用でき発泡体が作成可能である。

更に、応用としてマイクロカプセルの表面に無機粉体を付着させた複合体をつくることで、比重を調節した無機粉体複合中空フィラーが得られ、用途が本発明のマイクロカプセルの持つ高耐熱性のために広範囲に広がる。

たとえば、高温、高シェアのかかる素練りゴムへの添加が可能であり、混練した後通常では架橋温度で潰れてしまう発泡体も形状を保持するためにタイヤの軽量化に貢献できる。高強度、軽量タイヤが作成できれば車の軽量化につながる。

請 求 の 範 囲

1. 主成分となるモノマーがアクリロニトリル（I）であり、カルボキシル基を含有するモノマー（II）、該モノマー（II）のカルボキシル基と反応する基を持つモノマー（III）を必須成分として重合して得られたポリマーを外殻とし、該ポリマーの軟化温度以下の沸点を有する液体を内包する熱膨張性マイクロカプセル。
2. 主成分となるモノマーがアクリロニトリル（I）であり、カルボキシル基を含有するモノマー（II）、該モノマー（II）のカルボキシル基と反応する基を持つモノマー（III）、2以上の重合性二重結合を有するモノマー（IV）、を必須成分として重合して得られたポリマーを外殻とし、該ポリマーの軟化温度以下の沸点を有する液体を内包する熱膨張性マイクロカプセル。
3. 主成分となるモノマーがアクリロニトリル（I）であり、カルボキシル基を含有するモノマー（II）、該モノマー（II）のカルボキシル基と反応する基を持つモノマー（III）、軟化温度を調整する成分である高いT_gを有するモノマー（V）を必須成分として重合して得られたポリマーを外殻とし、該ポリマーの軟化温度以下の沸点を有する液体を内包する熱膨張性マイクロカプセル。
4. 主成分となるモノマーがアクリロニトリル（I）であり、カルボキシル基を含有するモノマー（II）、該モノマー（II）のカルボキシル基と反応する基を持つモノマー（III）、2以上の重合性二重結合を有するモノマー（IV）、軟化温度を調整する成分である高いT_gを有するモノマー（V）を必須成分として重合して得られたポリマーを外殻とし、該ポリマーの軟化温度以下の沸点を有する液体を内包する熱膨張性マイクロカプセル。
5. 前記モノマー（II）がアクリル酸、メタクリル酸、コハク酸、イ

タコン酸又はこれら金属塩であり、全モノマーの5～40モル%を占めることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。

6. 前記モノマー(Ⅲ)が一分子内に2個以上の官能基を有し、官能基の一つはラジカル重合性二重結合であり、他はカルボン酸基と反応して結合を生成する水酸基、メチロール基、エポキシ基、アミノ基、オキシム基、ヒドロキサム酸基、チオール基、ヒドロキシシリル基などの官能基であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。

7. 前記モノマー(Ⅴ)が、 $T_g = 100^{\circ}\text{C}$ 以上の単独ポリマーとなる重合性モノマー又はこれらの混合物であることを特徴とする請求の範囲第3項又は第4項に記載の熱膨張性マイクロカプセル。

8. マイクロカプセルの作成時、ラジカル開始剤として10時間半減期の温度差が20°C以上であるラジカル開始剤を併用することで得られることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセル。

9. 前記(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)、(Ⅴ)を含む油相と、該油相を分散させる水相とを混合・攪拌した後に、該油相を重合させることを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルの製造方法。

10. 請求の範囲第1項～第4項の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルを無機粉体と混合し、加熱と攪拌によって該マイクロカプセルを発泡させ且つ該マイクロカプセルの表面に無機粉体を付着させることを特徴とする無機粉体複合中空体の製造方法。

11. 請求の範囲第1項～第4項の何れかに記載の熱膨張性マイクロカプセルを発泡させた該マイクロカプセルの表面に無機粉体を付着させてなる無機粉体複合中空体。

1.2. 請求の範囲第11項に記載の無機粉体複合中空体を含有した樹脂組成物。

1.3. 請求の範囲第11項に記載の無機粉体複合中空体を含有した塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/00809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C09D7/12, B01J13/18, C08F220/44, C08K9/00, C08J9/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C09D7/12, B01J13/18, C08F220/44, C08K9/00, C08J9/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-285376, A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 2 November, 1993 (02. 11. 93), Claims (Family: none)	1-13
A	JP, 62-286534, A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 12 December, 1987 (12. 12. 87), Claims & JP, 5-15499, B	1-13
A	JP, 8-500621, A (The Dow Chemical Co.), 3 March, 1994 (03. 03. 94), Claims & WO, 94/04603, A1 & EP, 656033, A1 & US, 5521253, A & DE, 69219904, E	1-13
A	JP, 7-96167, A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 11 April, 1995 (11. 04. 95), Claims (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 30 April, 1999 (30. 04. 99)	Date of mailing of the international search report 18 May, 1999 (18. 05. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00809

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 56-113338, A (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 7 September, 1981 (07. 09. 81), Claims & SE, 8004697, A & SE, 440787, B & JP, 60-21770, B	1-13
A	US, 3615972, A (The Dow Chemical Company), 26 October, 1971 (26. 10. 71), Claims (Family: none)	1-13
A	US, 4888241, A (Pierce & Stevens Corporation, Buffalo, N.Y.), 6 June, 1989 (06. 06. 89), Claims & WO, 8806916, A1 & EP, 350481, A & DE, 3752003, T2	1-13
A	JP, 2-303573, A (Sumitomo Metal Industries,Ltd.), 17 December, 1990 (17. 12. 90), Claims (Family: none)	1-13
A	JP, 6-240040, A (Dainichi Seika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 30 August, 1994 (30. 08. 94), Claims (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

IntCl° C09D7/12, B01J13/18, C08F220/44, C08K9/00, C08J9/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

IntCl° C09D7/12, B01J13/18, C08F220/44, C08K9/00, C08J9/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1926-1996

日本国公開実用新案公報1971-1999

日本国登録実用新案公報1994-1999

日本国実用新案掲載公報1996-1999

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-285376, A(松本油脂製薬株式会社) 2. 11月. 1993 (02. 11. 93) 特許 請求の範囲&ファミリーなし	1-13
A	JP, 62-286534, A(松本油脂製薬株式会社) 12. 12月. 1987 (12. 12. 87) 特許 請求の範囲&JP, 5-15499, B	1-13
A	JP, 8-500621, A(ザ・ダウケミカル・カンパニー) 3. 3月. 1994 (03. 03. 1994) 特許 請求の範囲&WO, 94/04603, A1&EP, 656033, A1&US, 5521253, A&DE, 692 19904, E	1-13
A	JP, 7-96167, A(松本油脂製薬株式会社) 11. 4月. 1995 (11. 04. 95) 特許 請求の範囲&ファミリーなし	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 04. 99

国際調査報告の発送日

18.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 泰三

4Q 9040

電話番号 03-3581-1101 内線 3422

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 56-113338, A(松本油脂製薬株式会社) 7. 9月. 1981(07. 09. 81) 特許請求の範囲&SE, 8004697, A&SE, 440787, B&JP, 60-21770, B	1-13
A	US, 3615972, A(The Dow Chemical Company) 26. 10月. 1971(26. 10. 71) 特許請求の範囲&ファミリーなし	1-13
A	US, 4888241, A(Pierce & Stevens Corporation, Buffalo, N.Y.) 6. 6月. 1989(06. 06. 89) 特許請求の範囲&WO, 8806916, A1&EP, 350481, A&DE, 3752003, T2	1-13
A	JP, 2-303573, A(住友金属工業株式会社) 17. 12月. 1990(17. 12. 90) 特許請求の範囲&ファミリーなし	1-13
A	JP, 6-240040, A(大日精化工業株式会社) 30. 8月. 1994(30. 08. 94) 特許請求の範囲&ファミリーなし	1-13